

普通高等教育“十三五”规划教材

环境科学与工程实验

魏学锋 汤红妍 牛青山 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

河南科技大学“千人计划”科研基金资助项目

河南科技大学教材出版基金资助项目

环境科学与工程实验

魏学锋 汤红妍 牛青山 主编

苗娟 薛念杰 副主编

马军营 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

《环境科学与工程实验》是根据教育部环境科学与工程教学指导委员会制定的基本教学要求编写而成的。全书按照实验基础、环境监测、水污染控制工程、大气污染控制工程、固体废物处理与处置、环境化学、环境工程微生物七个章节进行编排,为配合理论教学,每一章不仅选取了具有代表性的基础性实验,还补充了一些综合性设计性实验。

本教材可作为高等院校环境工程专业、环境科学专业及相关专业本科生的实验教材,也可作为从事环境监测、环境分析、环境保护等工作的研究人员和技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

环境科学与工程实验/魏学锋,汤红妍,牛青山主编.
北京:化学工业出版社,2018.9
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-32229-6

I. ①环… II. ①魏…②汤…③牛… III. ①环境科学-
实验-高等学校-教材②环境工程-实验-高等学校-教材
IV. ①X-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 112876 号

责任编辑:满悦芝
责任校对:边涛

文字编辑:陈雨
装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:三河市双峰印刷装订有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张16 字数395千字 2018年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.80元

版权所有 违者必究

前 言

在高等院校本科专业教学过程中,实践技能的培养是很重要的一项重要内容。环境科学与工程实验是环境科学、环境工程专业的一门核心实践课程,内容涵盖环境监测、水污染控制工程、大气污染控制工程、固体废物处理与处置、环境化学、环境工程微生物的各主要实用技术和部分新技术,是环境科学与工程专业理论和原理在工程领域的具体实施和理论概念的具体化。本书根据教育部环境科学与工程教学指导委员会制定的基本教学要求,结合多年“环境科学与工程实验”教学实践,同时在参考各校教材的基础上,编写而成。

本书分为七个章节,第一章介绍了环境工程专业实验的基础知识、实验室管理制度、数据处理的基本方法和原则,第二~七章为环境科学与工程各个专业课程的实践教学内容。本书的实验内容以现有的较为成熟的实用技术为主,结合部分新技术设计了79个实验,基本包括了环境监测、污染处理设施、微生物培养等通用的各类技术、方法、仪器、设备和工艺,以实验室小型化和模拟化的手段,实现了理论到实践的过渡。实验设计以模拟工程设施的运行、监督和维护为主线贯穿环境专业的主要专业理论,旨在培养工艺设备的运行管理及使用仪器、设备的技能,可加强学生对环境科学与工程的基本原理的理解和掌握,强化学生的分析和动手能力。实践过程中,力求使学生学习如何使用实验方法判断和监控控制过程的性能和规律,锻炼学生对实验数据的分析和处理能力,使他们初步掌握设备实际运行状况的分析和技能评价,了解实验在环境科学与工程实际应用中的重要作用。

本书共39.5万字。牛青山教授撰写前言并负责统稿,其他编者撰写内容分别为:魏学锋(第一、五、六、七章),汤红妍(第一、二、三章),苗娟(第三、四、六章),薛念杰(第一、二章)。全书文献查阅与资料收集工作由马建华、万晓阳完成,绘图工作和部分文字修改工作由张瑞昌、张军杰完成,最后由魏学锋定稿,马军营教授主审,在此一并表示感谢。

本书可作为高等院校环境科学、环境工程及相关专业的实验教学用书,也可作为科研、设计及管理人员的参考用书,由于编者水平及知识深度有限,书中难免有错误和不当之处,敬请各位读者批评指正。

编 者
2018年6月

目 录

第一章 环境工程专业实验基础知识	1
第一节 教学目的和要求	1
第二节 实验室管理制度和安全守则	3
第三节 误差分析与数据处理	4
第二章 环境监测	10
第一节 基础性实验	10
实验一 化学需氧量的测定	10
实验二 五日生化需氧量 (BOD_5) 的测定	13
实验三 溶解氧的测定	19
实验四 高锰酸盐指数的测定	25
实验五 氨氮的测定	27
实验六 总氮的测定	31
实验七 总磷的测定	34
实验八 空气质量监测——TSP 的测定	37
实验九 空气质量监测—— SO_2 的测定	39
实验十 空气质量监测—— NO_x 的测定	43
实验十一 室内空气质量监测——甲醛的测定	47
实验十二 室内空气质量监测——苯系物的测定	51
实验十三 土壤中总铬的测定	55
第二节 综合性设计性实验	57
实验一 某河流水质监测与评价	57
实验二 城市污水处理效果监测与评价	59
实验三 校园空气质量监测与评价	61
第三章 水污染控制工程	64
第一节 基础性实验	64
实验一 颗粒自由沉淀实验	64
实验二 废水可生化性实验	69
实验三 活性污泥性质测定实验	72
实验四 曝气设备充氧能力测定实验	74
实验五 混凝实验	78
实验六 活性炭吸附实验	80
实验七 压力溶气气浮实验	84
实验八 污泥比阻的测定	86
实验九 离子交换实验	92
实验十 加氯消毒实验	94

第二节 综合性设计性实验	97
实验一 微电解处理制药工业废水的实验与研究	97
实验二 $O_3 + UV$ 高级氧化实验	99
实验三 $TiO_2 + UV$ 高级氧化实验	101
实验四 $H_2O_2 + UV$ 高级氧化实验	103
第四章 大气污染控制工程	105
第一节 基础性实验	105
实验一 粉尘真密度的测定	105
实验二 粉尘比电阻的测定	107
实验三 粉尘分散度的测定	110
实验四 文丘里洗涤器除尘实验	114
实验五 布袋除尘实验	117
实验六 旋风除尘器性能测定	122
实验七 干法脱除烟气中的 SO_2	130
实验八 机动车尾气排放检测	133
实验九 放电等离子体烟气脱硫脱硝	135
实验十 放电等离子体技术处理甲苯废气	140
实验十一 活性炭吸附净化气体中的 NO_x	145
实验十二 活性炭吸附法净化 VOCs 废气	149
第二节 综合性设计性实验	152
实验一 板式静电除尘实验	152
实验二 催化转化法去除氮氧化物	155
实验三 填料吸收法处理废气实验	158
实验四 生物洗涤塔净化挥发性有机物	161
第五章 固体废物处理与处置	165
第一节 基础性实验	165
实验一 固体废物热值的测定	165
实验二 固体废物的风力分选实验	168
实验三 固体废物的重介质分选实验	173
实验四 好氧堆肥模拟实验	175
实验五 工业废渣渗滤模型实验	178
实验六 浸出毒性鉴别实验	178
实验七 热解焚烧条件实验	180
第二节 综合性设计性实验	182
实验一 生活垃圾的渗滤实验及渗滤液的处理方案设计	182
实验二 污泥浓缩实验	185
第六章 环境化学	189
第一节 基础性实验	189
实验一 湖水中溶解氧含量日变化的测定	189
实验二 富营养化指标——水体中总磷、叶绿素含量的测定	190

实验三	底泥中腐殖物质的分离与提取	192
实验四	土壤的阳离子交换量	193
实验五	底泥中磷的形态分析	195
实验六	对二甲苯、萘的辛醇-水分配系数的测定 (紫外分光光度法)	198
实验七	氧传递系数的测定	200
第二节	综合性设计性实验	203
实验一	活性染料在水溶液中的光化学降解	203
实验二	河流污染调查与评价	205
实验三	河流底泥对重金属吸附	208
实验四	沉积物与悬浮物中痕量金属形态的逐级提取方法	211
实验五	实验数据的微计算机处理 (A)	214
实验六	实验数据的微计算机处理 (B)	215
第七章	环境工程微生物	216
第一节	基础实验	216
实验一	消毒与灭菌	216
实验二	培养基的配制	217
实验三	光学显微镜的操作及微生物个体形态的观察	221
实验四	细菌的简单染色和革兰氏染色	225
实验五	环境微生物的检测	227
实验六	真核微生物个体形态的观察	230
实验七	粪大肠菌群的测定	232
实验八	富营养化湖泊中藻量的测定 (叶绿素 a 法)	233
第二节	综合性设计性实验	235
实验一	总大肠菌群的测定	235
实验二	鱼类毒性试验	240
实验三	细菌菌落总数的测定	243
参考文献		246

第一章 环境工程专业实验基础知识

第一节 教学目的和要求

一、教学目的

1. 通过实验教学促使学生理论联系实际,以培养学生观察问题、分析问题和解决问题的能力。
2. 本课程旨在加深学生对环境工程主要技术、工艺流程和基本原理的理解和掌握,巩固所学基本理论知识,并培养一定的操作、分析技能。
3. 培养学生设计和组织相关实验方案的初步能力,促进学生掌握主要工艺设备的运行管理技能及使用实验仪器、设备的能力。
4. 掌握分析、采集数据的基本方法,建立数据与设备运行状况之间的基本关系,初步掌握对所掌握的污染治理流程进行综合分析的基本技能。
5. 加强学生对实验数据的分析和处理能力,训练学生根据实验数据来分析、判断、评价工艺设备运行状况。
6. 通过一系列设计型实验提高学生分析问题和解决问题的能力。

二、教学要求

1. 课前预习

本实验课程是相关理论课程的延伸。实验前,学生应认真阅读实验材料中相关的实验内容,复习理论教材中有关基本理论和原理,并需进一步查阅其他的相关参考文献和资料。实验前要求做到:明确所有实验的目的、要求和实验内容;理解所涉及的专业知识和原理;明确具体实验的测试项目和测试方法;准备好实验记录表格和计算用具;熟悉相关实验的系统流程图,明确实验的基本流程和步骤;明确实验重点设备的操作重点和注意事项。

2. 实验设计

不同的工艺流程具有不同的实验手段和实验流程,实验设计是实验手段和实验流程的细化,是实验研究的重要环节,是获得满足要求的实验结果的基本保障。学生应在熟悉基本工艺设备运行原理和流程的基础上,依据实验目的进行实验设计。在实验教学中,应将此环节反复训练,使学生掌握实验设计的基本方法。

3. 实验操作

学生实验前应仔细检查实验设备、仪器仪表是否完整齐全,实验所用器具是否灵活可用,测试设备是否准备就绪。实验时要严格按照操作规程认真操作,仔细观察实验现象,精

心测定实验数据,详细真实地进行数据记录。实验结束后,要将实验设备和仪器仪表恢复原状,检查实验装置是否完好,将实验室周围环境整理干净。学生应注意培养自己严谨的科学态度,培养自己的良好习惯。

4. 实验数据的记录和处理

实验过程中及时取样分析并获得实验数据具有非常重要的作用。不同的数据反映不同的现象或工程设备的不同运行状况,必须对所获得的实验数据进行科学、及时的分析整理,并进行数据处理,根据所获得的实验数据对该次实验进行评价、总结,并对污染治理设备的运行状况进行评价和判断,并分析结论的可靠性。

5. 编写实验报告

实验报告是对整个实验的全面总结,是实验教学必不可少的组成部分。要求全篇报告文字通顺,字迹端正,图表整齐,结果正确,讨论认真。实验报告包括以下组成部分:实验名称;实验目的;实验原理;实验装置和流程图;实验步骤和方法;实验数据以及分析处理;实验结果及问题讨论。

三、成绩评定

1. 优秀(很好)

能正确理解实验目的和要求,能独立、顺利且正确地完成各项实验操作,会分析和处理实验中遇到的问题,能掌握所学的各项实验技能,能较好地完成实验报告及其他各项实验作业,具有创造精神和能力。有良好的实验习惯。

2. 良好(较好)

能理解实验的目的和要求,能认真而正确地完成各项实验操作,能分析和处理实验中遇到的一些问题。能掌握所学实验技能的绝大部分,对难点较大的操作完成有一定的困难。能较好地完成实验报告和其他实验作业。有较好的实验习惯。

3. 中等(一般)

能粗浅地理解实验目的和要求,能认真努力地进行各项实验操作,但技能较差。能分析和处理实验中一些较容易的问题,掌握实验技能的大部分。能基本完成各项实验作业和报告。处理问题缺乏条理。能认真遵守各项规章制度。

4. 及格(较差)

只能机械地了解实验内容,能按照实验步骤“照方抓药”完成实验操作,完成60%所学的实验技能。遇到问题通常缺乏解决的办法,在别人的启发下能做简单处理,但效果不理想。能基本完成实验报告,认真遵守实验室各项规章制度。

5. 不及格(很差)

实验技能掌握不全面,有些实验虽能完成,但一般效果不好,操作不正确。工作忙乱无条理。一般能遵守实验室规章制度,但常有小的错误。实验报告上只能简单地描述实验结果,遇到问题时无法清楚地了解原因,在教师指导下也很难完成各项实验作业。

第二节 实验室管理制度和安全守则

一、实验室的管理制度

上课按时进入实验室,不允许迟到、早退、缺席。进入实验室后要服从指导、保持肃静、遵守纪律,不准动用与本实验无关的仪器设备;保证室内清洁,不得随地吐痰、扔碎纸;不准吸烟、吃零食和饮水。

① 学生应按编定的组别和指定的位置做实验,不准任意调动实验台位。

② 实验开始时,学生应先检查仪器、药品是否齐全,不得随意调换。如发现问题,及时报告。

③ 实验时,要细致观察、真实记录、独立思考,以实事求是为荣,以弄虚作假为耻,自觉培养科学严谨、勇于探索的学风。结束实验需要经过教师审阅实验数据,签字认可实验过程与结果。

④ 实验中要遵守操作规程,仪器设备如发生故障应立即停止使用,报告指导教师,不可自行拆卸修理。凡违反纪律或操作规程、破坏设备者,要填写损坏报告单,根据情节轻重、态度好坏进行教育、赔偿甚至处分。

⑤ 注意节水、节电、节约试剂。

⑥ 实验结束后,清理好仪器设备、工具、药品和周围环境,如数清点复位,清洁器具,打扫卫生,关水、断电。经指导教师验收允许后方可离开实验室,不得将实验室物品带出实验室。

⑦ 用过的有毒、有害物品及其污染物应放在指定处,由指导教师统一进行无害处理或深埋。

⑧ 加强实验室的安全。坚持“安全第一,预防为主”和“谁主管,谁负责”的原则。实验室应根据自身的特点,健全安全管理制度并定期检查、记录、报告。

⑨ 学生使用仪器设备,要严格按照规程操作。由实验任课教师和实验室工作人员负责对学生进行安全教育和监督。

⑩ 当实验室发生事故时,应立即采取应急措施,控制现场,报告学校。

二、实验室安全常识

在进行实验时,经常用到腐蚀性的、易燃的、易爆炸的或有毒的化学试剂,大量使用易损的玻璃仪器和某些精密仪器,同时还会使用各种热电设备、高压或真空等器具和燃气、水、电等。如果不按照规则操作,就有可能造成中毒、火灾、爆炸、触电等事故。因此,为确保实验的正常进行和实验人员的安全,必须严格遵守实验室的安全规则。

① 必须了解和熟悉实验的环境,要熟悉安全用具,如灭火器、灭火毯、沙桶及急救管的放置地点、使用方法,并经常检查,妥善保管。

② 绝对禁止在实验室饮食、吸烟。一切化学药品禁止入口。养成实验完毕洗手后再离开实验室的习惯。

③ 水、电、燃气等使用完毕后,应立即关闭。离开实验室时,应仔细检查水、电、燃气、门、窗是否均已关好。

④ 实验室内的药品严禁任意混合,以免发生意外事故。注意试剂、溶剂的瓶盖、瓶塞不能互相混淆使用。

⑤ 使用电气设备时,应特别细心,切不可用湿润的手去开启电闸和电器开关。禁止使用有漏电嫌疑的仪器设备。

⑥ 任何试剂瓶和药品都要贴有标签,注明药品名称、浓度、配制日期等。剧毒药品必须严格遵守保管和使用制度。倾倒试剂时,手掌要遮住标签,以保证标签的完整。试剂一经倒出,严禁倒回。

⑦ 禁止用手直接取用任何化学药品,使用毒物时除用药匙、量器外,必须佩戴橡皮手套,原则上应避免药品与皮肤接触,实验后应立即清洗仪器用品,立即用肥皂洗手。

⑧ 为了防止火灾的发生,应避免在实验室中使用明火。大量的易燃品(如溶剂)不要放在试验台附近。实验台要整齐、清洁,不得放与本次实验无关的仪器和药品。不要把食品放在实验室。严禁在实验室吸烟、喝水和进食,严禁赤脚穿拖鞋。

⑨ 不要一个人单独在实验室里工作,同事(或同学)在场可以保证紧急情况下互相救助。一般不应把实验室的门关上。

第三节 误差分析与数据处理

一、误差分析

1. 误差的基本概念

在任何一种测量中,无论所用仪器多么精密,方法多么完善,实验者多么细心,所得结果常常不能完全一致而会有一定的误差和偏差。严格地说,误差是指观测值与真值之差,偏差是指观测值与平均值之差。但习惯上常将两种混用而不加区别。根据误差的种类、性质以及产生的原因,可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差三种。

(1) 系统误差

这种误差是由于某种特殊原因所造成的恒定偏差,或者偏大或者偏小,其数值总可设法加以确定,因而一般来说,它们对测量结果的影响可用改正量来校正。系统误差起因很多,例如:

① 仪器误差。这是由于仪器构造不够完善,每种仪器都有其灵敏度和测量范围,示数部分的刻度划分得不够准确,如天平零点的移动,气压表的真空度不高,温度计、移液管、滴定管的刻度不够准确等。

② 测定方法本身的限制。如根据理想气体方程式测量某蒸气的分子量时,由于实际气体对理想气体有偏差,不用外推法求得的分子量总较实际的分子量大。

③ 个人习惯性误差。这是由于观测者有自己的习惯和特点,如记录某一信号的时间总是滞后、有人对颜色的感觉不灵敏、滴定等当点总是偏高等。

系统误差决定测量结果的准确度。它恒偏于一方,或偏正或偏负,测量次数的增加并不能使之消除。通常用几种不同的实验技术或用不同的实验方法或改变实验条件、调换仪器等以确定有无系统误差存在,并确定其性质,设法消除或使之减少,以提高准确度。

(2) 偶然误差

在实验室即使采用了完善的仪器,选择了适当的方法,经过了精细的观测,仍会有一定

的误差存在。这是由于实验者的感官的灵敏度有限或技巧不够熟练、仪器的准确度限制以及许多不能预料的其他因素对测量的影响。这类误差称为偶然误差。它在实验中总是存在的,无法完全避免,但它服从概率分布。偶然误差是可变的,有时大,有时小,有时正,有时负。

① 偶然误差的出现有规律。如果多次测量,便会发现数据的分布符合一般统计规律。这种规律可用图 1-1 中的典型曲线表示,此曲线称为误差的正态分布曲线,此曲线的函数形式为:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (1-1)$$

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2} \quad (1-2)$$

式中 h ——精确度指数;

σ ——标准误差。

h 与 σ 的公式为:

$$h = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \quad (1-3)$$

从图 1-1 中的曲线可以看出:误差小的比误差大的出现的机会多,故误差的概率与误差大小有关,个别特别大的误差出现的次数极少。

② 由于正态分布曲线与 y 轴对称,因此数值大小相同、符号相反的正、负误差出现的概率近于相等。

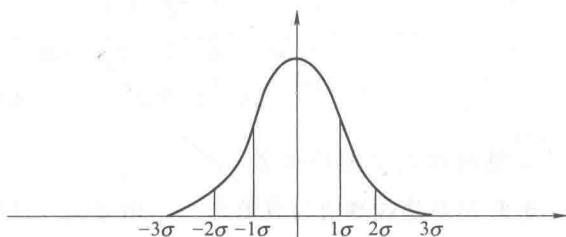


图 1-1 误差正态分布曲线

如以 m 代表无限多次测量结果的平均值,在没有系统误差的情况下,它可以代表真值。 σ 为无限多次测量所得标准误差。由数理统计方法分析可以得出,误差在 $\pm 1\sigma$ 内出现的概率是 68.3%,在 $\pm 2\sigma$ 内出现的概率是 95.5%,在 $\pm 3\sigma$ 内出现的概率是 99.7%,可见误差超过 $\pm 3\sigma$ 的出现概率只有 0.3%。因此,如果多次重复测量中个别数据的误差之绝对值大于 $\pm 3\sigma$,则这个极端值可以舍去。偶然误差虽不能完全消除,但基于误差理论对多次测量结果进行统计处理,可以获得被测定的最佳代表值及对测量精密度作出正确的评价。在环境工程实验中,测量次数有限,若要采用这种统计处理方法进行严格计算可查阅有关参考书。

(3) 过失误差

这是由实验过程中犯的某种不应有的错误所引起的,如标度看错、记录写错、计算弄错等。此类误差无规则可寻,只要多方警惕、细心操作,过失误差是可以完全避免的。

2. 准确度和精确度

准确度表示测定值与真值的接近程度,它反映偶然误差和系统误差的大小,一个分析方法和分析系统的准确度是反映该方法和该测量系统存在的系统误差和偶然误差的综合指标,它决定这个分析结果的可靠性。

准确度用绝对误差或相对误差表示。分析工作中可通过测量标准物质做加标试验测定回

收率的方法评价分析方法和测量系统的准确度。

精密度表示各测量值相互接近的程度,它反映偶然误差的大小。测试的偶然误差越小,测试的精密度越高。可通过考察测试方法的平行性、重复性和再现性来说明其精密度。

精密度通常用极差、算术平均偏差和相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差表示。

在一组测量中,尽管精密度很高,但准确度不一定很好;相反,若准确度好,精密度也不一定高。

准确度与精密度的区别,可用图 1-2 加以说明。例如甲、乙、丙三人同时进行一次化学分析,各分析四次,其测定结果在图中以小圈表示。从图 1-2 上可见,甲的测定结果的精密度很高,但平均值与真值相差较大,说明其准确度低;乙的测定结果的精密度不高,准确度也低;只有丙的测定结果的精密度和准确度均高。必须指出的是科学测量中,只有设想的真值,通常是以运用正确测量方法并用校正过的仪器多次测量所得的算术平均值或载之于文献手册的公认值来代替的。

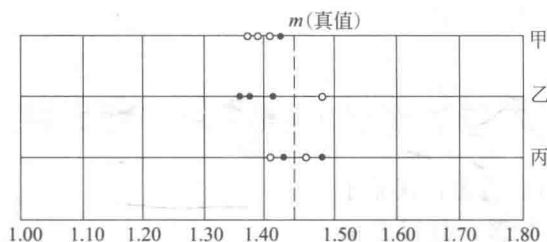


图 1-2 甲、乙、丙三人的测试结果示意图

3. 绝对误差与相对误差

绝对误差是观测值与真值之差。相对误差是指绝对误差在真值中所占的百分数。它们分别可用下列两式表示:

$$\text{绝对误差} = \text{观测值} - \text{真值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

绝对误差的表示单位与被测量是相同的,而相对误差是无因次的,因此不同物理量的相对误差可以相互比较。这样,无论是比较各种测量的精密度还是评定测量结果的准确度,采用相对误差更为方便。

4. 平均误差与标准误差

为了说明测量结果的精密度,一般以单次测量结果的平均误差表示,即:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} \quad (1-4)$$

式中, d_1 、 d_2 、 $\cdots$ 、 d_n 为第 1、2、 $\cdots$ 、 n 次测量结果的绝对误差。

单次测量结果的相对平均误差为:

$$\text{相对平均误差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

用数理统计方法处理实验数据时,常用标准误差来衡量精密度。标准误差又称均方根误差,

其定义为 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}}$ ($i=1, 2, 3, \cdots, n$)。当测量次数不多时,测量的标准误差可用

标准偏差代替,按下式计算:

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (1-6)$$

式中, d 为 X/X_i , X 是 n 个观测值的算术平均值。 $n-1$ 称为自由度,是指独立测定的次数减去处理这些观测值时所用的外加关系条件的数目。因此在有限观测次数时,计算标准误差公式中,采用 $n-1$ 的自由度就起了除去这个外加关系条件($\bar{x}$ 等式)的作用。

用标准误差表示精密度要比用平均误差好,因为单次测量的误差平方之后,较大的误差更显著地反映出来,这就更能说明数据的分散程度。例如甲、乙二人打靶,每人两次,甲击中处离靶中心为 1 寸^①和 3 寸,乙击中处则为 2 寸和 2 寸。这两人射击的平均误差都为 2。但乙的射击精密度要比甲的高些,因为按照最小二乘法原理,甲的误差乘方和是 $1^2 + 3^2 = 10$,而乙的是 $2^2 + 2^2 = 8$ 。甲的标准误差为 $\sqrt{10}$,而乙的标准误差却为 $\sqrt{8}$ 。因此化学工作者在精密地计算实验误差时,大多采用标准误差,而不用以百分数表示的算数平均误差。

二、实验数据处理

1. 有效数字与运算

在实验工作中,任一测试分析,其准确度都是有限的,我们只能以某一近似值表示之。因此测量数据的准确度就不能超过测量所允许的范围。如果任意将近似值保留过多的位数,反而歪曲测量结果的真实性。实际上有效数字的位数就指明了测量准确的幅度。现将有关有效数字和运算法则简述如下:

(1) 记录测量数据时,一般只保留一位可疑数字。有效数字是指该数字在一个数量中所代表的大小。例如,一滴定管的读数为 32.47,其意义为十位数上为 3,个位数上为 2,十分位上为 4,百分位上为 7。从滴定管上的刻度来看,我们都知道要读到千分位是不可能的,因为刻度只刻到十分之一,百分之一已为估计值。故在末位上,上下可能有正负一个单位的出入。这一末位数可认为是不准确的或可疑的,而其前边各数所代表的数值,则均为准确测量的。通常测量时,一般均可估计到最小刻度的十分位,故在记录一数值时,只应保留一位不准确数字,其余数均为准确数字,我们称此时所记的数字均为有效数字。

在确定有效数字时,要注意“0”这个符号。紧接小数点后的 0 仅用来确定小数点的位置,并不作为有效数字。例如 0.00015g 中小数点后三个 0 都不是有效数字,而 0.150g 中的小数点后的 0 是有效数字。至于 350mm 中的 0 就很难说是不是有效数字,最好用指数来表示,以 10 的方次前面的数字表示,如写成 3.5×10^2 mm,则表示有效数字为两位;写成 3.50×10^2 mm,则有效数字为三位;其余类推。

(2) 在运算中舍去多余数字时采用四舍五入法。凡末尾有效数字后面的第一位数大于 5,则在其前一位上增加 1,小于 5 则舍去。等于 5 时,如前一位为奇数,则增加 1,如前一位为偶数则舍去。例如,对 27.0235 取四位有效数字时,结果为 27.02;取五位有效数字时,结果为 27.024。但将 27.015 与 27.025 取为四位有效数字时,则都为 27.02。

(3) 加减运算时,计算结果有效数字末位的位置应与各项中绝对误差最大的那项相同,或者说保留各小数点后的数字位数应与最小者相同。例如 13.75、0.0084、1.642 三个数据

① 1 寸 $\approx$ 3.33cm。

相加,若各数末位都有 ± 1 个单位的误差,则13.75的绝对误差 ± 0.01 为最大的,也就是小数点后位数最少的是13.75这个数,所以计算结果的有效数字的末位应在小数点后第二位。

$$\begin{array}{rcl} 13.75 & & 13.75 \\ 0.0084 & \text{舍去多余位数后得} & 0.01 \\ +1.642 & & +1.64 \\ \hline & & 15.40 \end{array}$$

(4) 若第一位有效数字等于8或大于8,则有效数字位数可多计1位。例如9.12实际上虽然只有三位,但在计算有效数字时,可作四位计算。

(5) 乘除运算时,所得的积或商的有效数字,应以各值中有效数字最低者为标准。

例如, $2.3 \times 0.524 = 1.2$ 。

又如, $1.751 \times 0.0191 \div 91$, 其中91的有效数字最低,但由于首位是9,故把它看成三位有效数字,其余各数都保留三位。因此上式计算结果为 3.68×10^{-4} , 保留三位有效数字。

在比较复杂的计算中,要先后按加减、乘除的方法,计算中间各步可保留各数值位数较以上规则多一位,以免由于多次四舍五入引起误差的积累,对计算结果带来较大影响。但最后结果仍只保留其应有的位数。

例如

$$\left[\frac{0.663(78.24 + 5.5)}{881 - 851} \right]^2 = \left(\frac{0.663 \times 83.7}{30} \right)^2 = 3.4$$

(6) 在所有计算式中,常数 π 、 e 及乘子(如 $\sqrt{2}$)和一些取自手册的常数,可无限限制地按需要取有效数字的位数。例如,当计算式中有效数字最低者为两位,则上述常数可取两位或三位。

(7) 在对数计算中,所取对数位数(对数首数除外)应与真数的有效数字相同。

① 真数有几个有效数字,则其对数的尾数也应有几个有效数字。如

$$\begin{aligned} \lg 317.2 &= 2.5013 \\ \lg 7.1 \times 10^{28} &= 28.85 \end{aligned}$$

② 对数的尾数有几个有效数字,则其反对数也应有几个有效数字。如

$$\begin{aligned} 1.3010 &= \lg 0.2000 \\ 0.652 &= \lg 4.49 \end{aligned}$$

(8) 在整理最后结果时,要按测量的误差进行化整,表示误差的有效数字一般只取一位至多也不超过两位,例如, 1.45 ± 0.01 。当误差第一位数为8或9时,只需保留一位。

任何一个物理量的数据,有效数字的最后一位,在位数上应与误差的最后一位相对应。例如,测量结果为 1223.78 ± 0.054 , 化整记为 1223.78 ± 0.05 。又如,测量结果为 14356 ± 86 , 化整记为 $(1.436 \pm 0.009) \times 10^4$ 。

(9) 计算平均值时,若为四个数或超过四个数相平均,则平均值的有效数字位数可增加一位。

值得注意的是,环境工程中的一些公式中的系数不是用实验测得的,在计算中不考虑其位数。

2. 可疑数据的取舍

在分析整理实验数据时,有时会发现个别测量值与其他测量值相差很大,通常称它为可疑值。可疑值可能是由偶然误差造成的,也可能是由系统误差引起的。如果保留这样的数

据,可能会影响平均值的可靠性。如果把属于偶然误差范围的数据任意舍去,可能暂时得到精密度较高的结果,但这是不科学的。以后在同样条件下再做实验时,超出该精密度的数据还会再次出现。因此,在整理数据时,应该注意正确地判断可疑值的取舍。

可疑值的取舍,实质上是区别离群较远的数据究竟是偶然误差还是系统误差造成的。因此,应该按照统计检验的步骤进行处理。

(1) 格拉布斯检验法

用于一组测定值中离群数据的检验方法有格拉布斯 (Grubbs) 检验法、迪克逊 (Dixon) 检验法、消维涅 (Chauvenet) 准则等。下面介绍其中的格拉布斯检验法。

设有一组测定值 $x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_n$, 测定次数为 n , 其中 x_i 可疑, 检验步骤如下:

- ① 计算 n 个测定值的平均值 $\bar{x}$ (包括可疑值);
- ② 计算标准差 s ;
- ③ 计算 T 值, 公式为:

$$T_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s} \quad (1-7)$$

根据给定的显著性水平 α 和测定的次数 n , 由手册查出格拉布斯检验临界值 T_α 。

若 $T_i > T_{0.01}$, 则该可疑值为离群数组, 可舍去; $T_{0.05} < T_i < T_{0.01}$, 则该可疑值为偏离数值; 若 $T_i \leq T_{0.01}$, 则该可疑值为正常数值。

(2) 多组测定值的均值中离群数据的检验

多组测定值均值的可疑值亦常用格拉布斯检验法, 其步骤与一组测定值所用的格拉布斯检验法类似:

- ① 计算 n 组测定值的平均值 $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_m$ (其中 m 为组数);
- ② 计算上列平均值 $\bar{\bar{x}}$ (称为总平均值) 和标准差 $S_{\bar{x}}$, 公式为:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \bar{x}_i \quad (1-8)$$

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2} \quad (1-9)$$

- ③ 计算 T 值, 设 $\bar{x}_i$ 为可疑均值, 则

$$T_i = \frac{\bar{x}_i - \bar{\bar{x}}}{S_{\bar{x}}} \quad (1-10)$$

查出临界值 T : 用组数 m 查相关手册 (将表中 n 改为 m 即可), 得到 T , 若 T_i 大于临界值 T , $\bar{x}_i$ 应弃去, 反之则保留。

第二章 环境监测

第一节 基础性实验

实验一 化学需氧量的测定

一、实验目的

掌握重铬酸钾法测定化学需氧量的原理和方法。

二、实验原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾。由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。

在酸性重铬酸钾条件下，芳烃及吡啶难以被氧化，其氧化率较低。在硫酸银的催化作用下，直链脂肪族化合物可有效地被氧化。无机还原性物质如亚硝酸盐、硫化物和二价铁盐等将使测定结果增大，其需氧量也是 COD_{Cr} 的一部分。

本方法的主要干扰物为氯化物，可加入硫酸汞溶液去除。经回流后，氯离子与硫酸汞结合成可溶性的氯汞配合物。硫酸汞溶液的用量可根据水样中氯离子的含量，按质量比 $m(\text{HgSO}_4) : m(\text{Cl}^-) \geq 20 : 1$ 的比例加入，最大加入量为 2mL（按照氯离子最大允许浓度 1000mg/L 计）。

三、试剂和材料

1. 硫酸银 (Ag_2SO_4)，化学纯。
2. 硫酸汞 (HgSO_4)，化学纯。
3. 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho = 1.84\text{g/mL}$ ，优级纯。
4. 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)：基准试剂，取适量重铬酸钾在 105°C 烘箱中干燥至恒重。
5. 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)：基准试剂。
6. 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。
7. 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 。
8. 硫酸溶液：1+9（体积）。
9. 硫酸银-硫酸溶液：向 1L 硫酸 ($\rho = 1.84\text{g/mL}$) 中加入 10g 硫酸银，放置 1~2 天使之溶解，并混匀，使用前小心摇动。
10. 重铬酸钾标准溶液